

0721723-1

На правах рукописи

САФИУЛЛИНА ФЛЮРА ФАЮКОВНА

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВАНИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ
ФАКТОРОВ ПОЛЯРНОСТИ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ

02.00.06 –Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань 2001

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000977437

Работа выполнена на кафедре Технологии синтетического
каучука Казанского государственного технологического
университета

Научные руководители: член-корр. РАН, доктор
технических наук, профессор
Кирпичников П.А.

доктор технических наук,
профессор Зенитова Л.А.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Степанова А.И.;

кандидат химических наук,
доцент Ягунд Э.М.

Ведущая организация ГУП «Научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С.В. Лебедева», г.Санкт-
Петербург

Защита состоится « 30 » *сентября* 2001 г. в 10 часов на
заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском
государственном технологическом университете по адресу:
г.Казань, ул.К.Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан « 26 » *апреля* 2001 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета
кандидат технических наук



Н.А. Охотина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Интенсивное развитие многих областей промышленности – машиностроительной, нефтеперерабатывающей, космической, расширило спектр требований, предъявляемый к полимерам, в частности к полиуретанам (ПУ). Несмотря на их уникальные свойства: прочность, сочетание высокой твердости с хорошей эластичностью, стойкость к истиранию, есть области, где их применение затруднено из-за недостаточной морозостойкости, термостойкости, стойкости к щелочному гидролизу. В тоже время набор исходных для создания ПУ невелик. В этой связи встает задача - создания новых ПУ материалов.

Классические схемы получения полимерных материалов предусматривают эмпирические исследования, требующие больших материальных и трудовых затрат. Поэтому создание аппарата прогнозирования свойств полимеров на основе совокупности знаний о структуре и реакционной способности исходных соединений является актуальным.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с Координационным планом НИР Минвуза РФ по направлению “Химия и химическая технология” на 1996-2000 гг.

Целью диссертационной работы является поиск путей создания оптимальных ПУ материалов на основе связи реакционной способности соединений, входящих в их состав с конечными свойствами изделий на их основе. Указанная цель достигалась решением следующих задач:

- изучением реакционной способности исходных компонентов синтеза ПУ методом обращенной газовой хроматографии (ОГХ);
- исследованием возможности модификации и наполнения ПУ различными химически активными соединениями;
- установлением связи реакционной способности олигоэфиров, диизоцианатов, катализаторов, наполнителей с конечными свойствами ПУ материалов;
- созданием математической модели, связывающей показатели реакционной способности смеси исходных компонентов синтеза ПУ с эксплуатационными свойствами изделий на их основе;

- усовершенствованием технологии получения морозостойкого уретанового вальцуемого каучука с использованием нового экономичного пластификатора ЭДОС.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней предложена и экспериментально подтверждена возможность оценки реакционной способности исходных компонентов синтеза ПУ материалов по хроматографическим факторам полярности (ХФП), полученным методом ОГХ;

Разработана математическая модель, связывающая показатели реакционной способности – ХФП – с основными эксплуатационными характеристиками ПУ.

Впервые выявлена закономерность влияния высококипящего продукта производства изопрена – 4,4-диметил-1,3-диоксана (ЭДОС), использующегося в качестве пластификатора вальцуемого уретанового каучука.

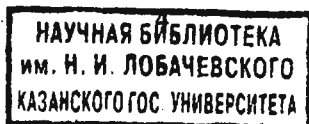
Практическая ценность работы заключается в использовании полученной математической модели связи реакционная способность – свойство для создания оптимальных рецептур ПУ материалов.

На базе математической модели усовершенствована технология морозостойкого вальцуемого ПУ с использованием пластификатора ЭДОС. На его основе получен материал, для изготовления прокладок, предназначенных для работы в двигателях легковых и грузовых автомобилей в среде автомобильных масел в широком температурном интервале.

Автор защищает:

- результаты прогнозирования оптимальных рецептур для получения ПУ материалов;
- выявленные закономерности связи ХФП исходных компонентов синтеза ПУ с конечными эксплуатационными показателями;
- новое исследование влияния наполнителей и модификаторов на свойства ПУ;

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Республиканском научно-техническом семинаре “Мониторинг окружающей среды”, Казань, 1993.; на международном конгрессе “Развитие мониторинга и оздоровление окружающей среды”, г. Казань



1994 г.; на V международной научной конференции “Наукоемкие химические технологии – 98”, Ярославль; на V международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов “Нефтехимия – 99”, Нижнекамск; на 2 Всероссийском Каргинском симпозиуме «Химия и физика полимеров в начале XXI» Черноголовка 2000, на научных сессиях Казанского государственного технологического университета 1994-1999 г.

Публикации. Основные результаты исследований и практической реализации изложены в 6 статьях и 11 тезисах докладов.

Объем работы. Диссертация изложена на 100 страницах и состоит из введения, 6 глав, выводов, заключения и списка литературы состоящего из 119 наименований 1 приложения. Работа иллюстрирована 29 рисунками и содержит 21 таблицу.

Содержание работы.

В первой главе дан литературный обзор, где рассматриваются основные вопросы уретанообразования, наполнения, модификации и современные представления о межмолекулярных взаимодействиях (ММВ) в них. На основании анализа имеющихся литературных данных поставлены задачи и намечены маршруты дальнейшего исследования.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. Объектами исследования явились различные виды сложных полиэфиров (ПЭ): полиэтиленгликольадипинат (ПЭА) М.м ~2100, полдиэтиленбутиленгликольадипинат (ПЭБА) М.м ~1900÷2000 и ароматических диизоцианатов (ДИ): 2,4 -толуилنديизоцианат (ТДИ), смесь 2,4-ТДИ и 2,6-ТДИ при соотношении 80/20 и 65/35, 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ), а также полиметилениполифенилизоцианат (ПИЦ). В качестве катализаторов применялись представители класса фенольных оснований Манниха (ФОМ), Агидол 51,52,53, продукт конденсации тетраметилдипропилентриамин, формалина и нонилфенола (ФОМ-9) и продукт взаимодействия аммонийной соли диалкилдитиофосфорной кислоты и ФОМ-9 (АмПАВ Ф-11). Наполнителем явился технический углерод П-803 (ТУ), в качестве пластификатора использовался ЭДОС, который представляет собой смесь производных 1,3 - диоксана,

полученных путем вакуумной разгонки высококипящего побочного продукта производства изопрена с удалением 40 - 50% легколетучей фракции.

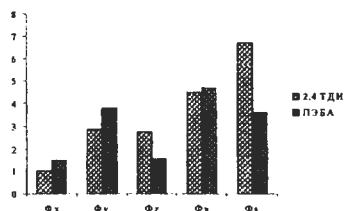
Для определения ХФП применяли метод ОГХ. При проведении качественных и количественных анализов полимеров, а также установления некоторых закономерностей были использованы следующие методы: химический, хроматографический, ИК - спектроскопии, потенциометрический. Поведение олигомеров и их смесей в широком температурном интервале исследовалось методами: ТГ, ДТА, ТГМ, термомеханических кривых. Корреляционные зависимости основного комплекса физико-механических показателей от значений ХФП были выявлены при помощи пакета прикладных программ STATISTICA 5.0. Комплекс физико-механических показателей определялся в соответствии с ГОСТ.

В третьей главе оценен вклад различных видов ММВ исходных компонентов синтеза ПУ в общую картину сорбции, который проводился с помощью ОГХ по методу, разработанному Роршнайдером, предложившим использовать в качестве сорбатов пять стандартных характеристических веществ, каждое из которых способно вступать преимущественно в один определенный вид ММВ. Это: бензол, ответственный за образование π -донорных связей (Φ_x); этанол – за водородные (Φ_y); метилэтилкетон – за ориентационные (Φ_z); нитрометан – за акцепторные (Φ_u); пиридин – за донорные взаимодействия (Φ_s), октан, нонан, декан применяли для построения градуировочной прямой. В рамках принятого в ОГХ подхода считается, что времена удерживания стандартных сорбатов в исследуемых системах количественно характеризуют их способность к тем или иным видам ММВ. Для количественной оценки был использован, предложенный Вигдергаузом, метод расчета ХФП, значения которых позволяют судить о реакционной способности индивидуальных веществ, макромолекул олигомеров и их смесей и тем самым, дают возможность прогнозировать поведение молекул при формировании полимерного материала.

Были определены ХФП гидроксилсодержащих и изоцианатных составляющих уретановых композиций и их смесей в различных

концентрационных пределах. Анализ ХФП показал, что как ДИ, так и ПЭ обладают достаточно высокими значениями. В первую очередь это касается донорно-акцепторных взаимодействий, что находится в полном соответствии со структурой самих исходных и их реакционной способностью рис.1.

Рис.1. ХФП 2,4 ТДИ и ПЭ



При исследовании системы ПЭБА-2,4 ТДИ, в зависимости от соотношения исходных компонентов синтеза (рис.2а), видно, что наблюдаются увеличение практически всех ХФП, при содержании NCO/OH 1,1.

При данном соотношении молекулы исходных компонентов располагаются относительно друг друга таким образом, что практически все реакционные центры доступны для химического взаимодействия. В тоже время на кривых ХФП имеются высокие значения ХФП, характеризующих склонность к образованию донорно-акцепторных взаимодействий, при NCO/OH=1,2 и 1,45, однако при этом значения других ХФП находятся в минимуме. Поэтому для составления реальных рецептур ПУ материалов было выбрано соотношение ДИ/ПЭ равное 1,1.

Влияние природы ПЭ было прослежено на композициях с использованием кристаллизующегося ПЭА и некристаллизующегося ПЭБА. Для системы ПЭА-2,4 ТДИ ХФП, ответственные за донорные и акцепторные взаимодействия, имеют высокие показатели при соотношении NCO/OH 1,1; 1,2-1,35 и 2 (Рис.2б.). Однако при соотношении NCO/OH равном 1,1 Φ_x , Φ_z и Φ_y принимают минимальные значения. Возможно, что уже при смешении компонентов произошла частичная реализация этих взаимодействий.

Как видно из данных рис.2б. в интервале соотношения NCO/OH = 2 и выше Φ_d и Φ_e также стремятся к увеличению. Но при NCO/OH>2 полимеры утрачивают эластичность и не представляют интерес с точки зрения эластомеров. Кроме того, увеличение количества достаточно вредного ДИ в рецептуре получения ПУ приводит к значительному удорожанию и проблемам, связанным с экологией.

Таким образом, в данной композиции наиболее приемлемым соотношением NCO/ОН является $1,2 \div 1,35$, когда все значения ХФП имеют наивысшие показатели.

Таким образом, не зависимо от природы ПЭ блока ход кривых ХФП позволяет выявить приоритетные соотношения исходных компонентов синтеза ПУ.

Природа ДИ также накладывает свой отпечаток на значения ХФП смесей ПЭ/ДИ. При переходе от 2,4 ТДИ к ТДИ 80/20 и ТДИ 65/35 вид кривых изменения ХФП от концентрации ДИ сохраняется. Причем закономерно интегральные значения ХФП смесей ПЭ/ДИ в большей степени зависят от ДИ составляющей, чем олигоэфирной. Наивысшие значения ХФП имеет 2,4 ТДИ, и, как следствие, его смесь с олигоэфиром.

Рис.2 Влияние соотношения NCO/ОН на ХФП для системы
а) ПЭБА-ТДИ; б) ПЭА-ТДИ:

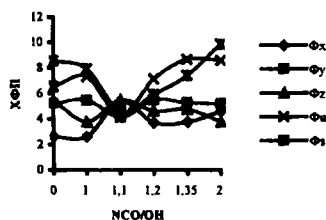
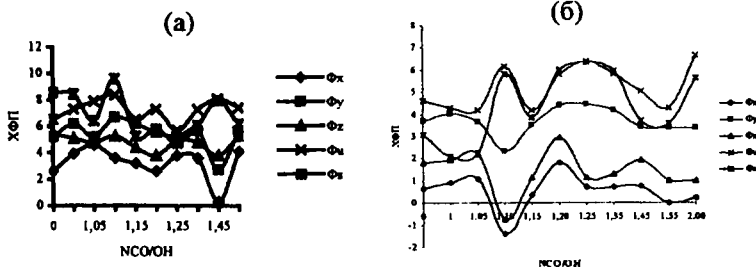


Рис.3. Влияние соотношения NCO/ОН на ХФП для системы ПЭБА-ТДИ-ФОМ;

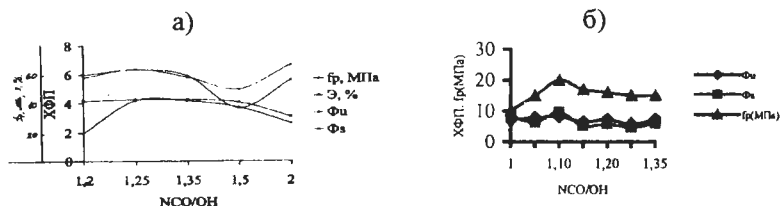
Инициирование процесса при этом соотношении должно привести к более полному протеканию реакции уретанообразования.

В качестве катализатора тримеризации были исследованы ФОМ, как наиболее эффективные благодаря наличию в их молекулах двух

типов функциональных групп – аминных и гидроксильных. Как видно из рис.3 при содержании 1,1 моль 2,4 ТДИ на 1 моль ПЭБА, ХФП системы принимают минимальное значение, что характеризует уже произошедшее взаимодействие активных реакционноспособных центров.

Основываясь на данных значений ХФП (Рис.2) был проведен анализ физико-механических показателей ранее разработанных ПУ типа СКУ-ОМ на основе ПЭА и 2,4 ТДИ в присутствии каталитических количеств смеси ОМ-1 и ОМ-2. Из рис.4а, видно, что в изученных пределах оптимальное соотношение NCO/OH, с точки зрения комплекса физико-механических показателей и значений ХФП, составляет 1,2 - 1,35.

Рис.4 Зависимость ХФП и физико-механических показателей от NCO/OH системы а)ПЭА-2,4 ТДИ; б) ПЭБА-2,4 ТДИ



Аналогичная зависимость в области максимума наблюдается при сопоставлении ХФП и физико-механических показателей ПУ, полученных на полиэфире другой структуры ПЭБА (рис. 4б).

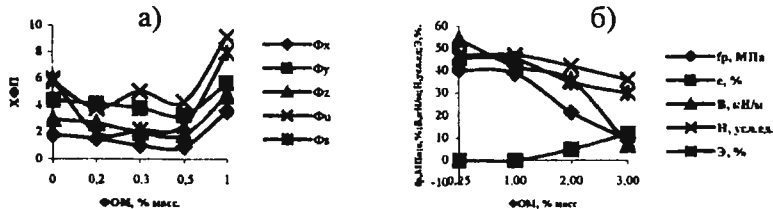
При изучении влияния природы ДИ на физико-механические показатели ПУ выявлено, что характерный ход кривых сохраняется, однако уровень свойств несколько отличается. Логично было предположить, что применение МДИ приведет к значительному повышению прочности и твердости. Однако замена ТДИ на МДИ не позволила получить эластомеры с большей твердостью и прочностью во всем диапазоне соотношений NCO/OH, вероятно из-за чрезмерных когезионных взаимодействий, внесенных молекулой МДИ. Характерно, что при изучении значений ХФП была отмечена аналогичная картина: ХФП, ответственные за донорно-акцепторные

взаимодействия, как наиболее характерные для ПУ систем, в случае смесей МДИ-ПЭА ниже, чем для смеси – ТДИ-ПЭА.

Влияние количества катализатора на значения ХФП приведено на рис.5а, из которого видно, что до 0,5% масс. уровень ХФП остается неизменным. Выше этого значения начинается заметный рост всех ХФП, что, как было выявлено впоследствии, говорит о нарушении регулярности структуры пространственной сетки ПУ, ввиду действия катализатора как монофункционального агента.

Вплоть до концентрации 0,5-1% масс основной комплекс физико-механических показателей остается примерно на одном уровне (рис.5б). Дальнейшее увеличение дозировки катализатора вызывает резкое снижение прочностных показателей, возрастание относительного удлинения и остаточной деформации. При этом для исследуемых полимеров симбатно уменьшается эффективная плотность сетки с 430 моль/м³ при содержании 0,25 % ФОМ до 150 моль/м³, при содержании 3% масс. ФОМ, из-за дефектности образующейся пространственной сетки ПУ.

Рис.5. Зависимость а) ХФП; б) физико-механических показателей ПУ на основе ПЭА-2,4 ТДИ от концентрации ФОМ



Основываясь на данных, приведенных на рис.5, можно предположить, что количество используемого катализатора в анализируемой ПУ системе не должно превышать вышеназванного значения.

Таким образом, можно говорить о сопоставимости значений ХФП смеси исходных компонентов синтеза с комплексом физико-механических показателей ПУ, полученных с их использованием.

В главе 4. Наполнение ПУ дает возможность не только удешевить эластомеры, но и получить окрашенные материалы, придать им специфические свойства - расширенный диапазон твердости и прочности, повышенную стойкость к тепловому старению и др.

Методом ОГХ, ИКС, рН-метрии было подтверждено, что ТУ обладает повышенной акцепторной активностью. Процесс уретанообразования был смоделирован в хроматографической колонке в температурном интервале 80 -140⁰С, где в качестве сорбента выступал ТУ. Выбранный интервал обусловлен характерными температурами синтеза и отверждения ПУ композиций. Проведенный эксперимент показал, что уже при введении ПЭА резко снижаются значения практически всех ХФП, что свидетельствует о происшедшем взаимодействии между ПЭА и поверхностью ТУ с образованием донорно-акцепторных комплексов (Рис.6.). При дальнейшем введении в исследуемую систему ТДИ начинается сильное взаимодействие, как между самими исходными компонентами, так и между компонентами и поверхностью ТУ. Вероятно, что практически вся доступная поверхность ТУ сорбирует ПЭ, образуя монослой. Вместе с тем ввиду значительного уменьшения ХФП не только ТУ, но и ПЭ можно предположить, что взаимодействие ПЭ с активной поверхностью сажи способствует разрушению вторичных сажевых структур, позволяя увеличить площадь взаимодействия с ПЭ. Это способствует, с одной стороны, активизации поверхности за счет появления активных дополнительных центров сажи, с другой стороны - более равномерному распределению твердого наполнителя в среде полиэфира, что в конечном итоге должно привести к значительному увеличению показателей полимерного материала. Интерес представляют точки с содержанием 1; 1,15; 1,25; 1,35 моль ТДИ на 1 моль ПЭА (Рис.6). Варьирование температуры от 80 до 140⁰С показало, что изменение ХФП в исследуемом интервале незначительно. С другой стороны при введении катализатора в наполненный полимер все значения ХФП резко понижаются только в интервале NCO/ОН = 1,2-1,35.

Методом ОГХ установлено, что содержание ТУ в системе менее 5% не оказывает влияния на свойства системы, при

содержании ТУ более 15% зависимость ХФП от количества ТУ выходит на плато. Таким образом, можно предположить, что наилучший комплекс физико-механических показателей будет иметь композиция с содержанием ТДИ 1,20 - 1,35 моль на 1 моль ПЭА, 0,5 % катализатора и количество наполнителя от 5 до 15 % мас. Как показали исследования саженаполненных ПУ типа SKU-ОМ, в этом концентрационном интервале оптимальными показателями обладают композиции с содержанием наполнителя 5 % мас. где сочетаются хорошее значение эластичности при сохранении высоких прочностных свойств (Рис.7)

Рис.6. Зависимость ХФП от NCO/ОН в системе ПЭА-ТДИ с использованием ТУ;

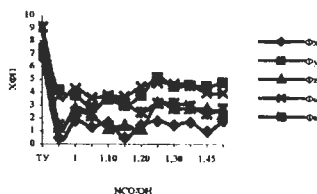
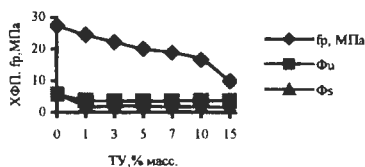


Рис.7. Зависимость Φ_u, Φ_s и f_p от содержания ТУ в системе ПЭА-ТДИ



В главе 5 с помощью пакета программ STATISTICA 5.0 были получены регрессионные зависимости прочности, эластичности, твердости от величин ХФП для системы ПЭА-2,4 ТДИ. Поскольку все рассмотренные виды ММВ вносят свой вклад в изменение прочностных показателей, при построении математической модели необходимо учесть влияние каждого из них. Однако простое алгебраическое сложение и усреднение отдельных факторов ММВ не дает возможности для получения достаточно достоверной модели. В связи по коэффициентам корреляции были выделены главные компоненты:

ХФП, характеризующие склонность к донорному и акцепторному взаимодействиям и образованию водородной связи: $\Phi_1 = \Phi_y + \Phi_s + \Phi_u$;

ХФП, характеризующие склонность к π -донорному и ориентационному взаимодействию: $\Phi_2 = \Phi_x + \Phi_z$

Для получения функциональной зависимости между значениями Φ_1 и Φ_2 рассмотрена линейная регрессия: $f = a\Phi_1 + b\Phi_2$

Функциональная зависимость между величинами прочности при растяжении (f_p) и Φ_1, Φ_2 имеет вид: $f_p = 1,37\Phi_1 + 3,01\Phi_2$;

Функциональная зависимость между величинами условного напряжения при 100% удлинении (f_{100}) и Φ_1, Φ_2 имеет вид: $f_{100} = 0,123\Phi_1 + 0,319\Phi_2$;

Функциональная зависимость между величинами условного напряжения при 300% удлинении (f_{300}) и Φ_1, Φ_2 имеет вид: $f_{300} = 0,184\Phi_1 + 0,508\Phi_2$;

Зависимость между величинами твердости (Н) и Φ_1, Φ_2 следующая: $H = 2,87\Phi_1 + 5,00\Phi_2$;

Зависимость между величинами относительного удлинения (ϵ_p) и Φ_1, Φ_2 имеет вид: $\epsilon_p = 44,32\Phi_1 - 32,09\Phi_2$;

Зависимость между величинами эластичности по отскоку (\mathcal{E}) и Φ_1, Φ_2 имеет вид: $\mathcal{E} = 3,12\Phi_1 + 0,35\Phi_2$

Коэффициент корреляции уравнений регрессии $K \sim 0,95$, что указывает на значительную достоверность сделанных оценок. В табл.1 приведены зависимости рассчитанных и экспериментальных прочностных показателей от отношения ТДИ-ПЭА в композиции. Аналогичным образом были получены регрессионные зависимости физико-механических показателей от значений ХФП для системы ПЭА-2,4 ТДИ-ТУ. Полученные зависимости имеют следующий вид:

$$f_{100} = 4,2 + 0,1\Phi_1 - 0,83\Phi_2; f_{300} = 10,8 + 1,07\Phi_1 - 4,85\Phi_2;$$

$$f_p = 13,5 - 0,55\Phi_1 + 4,8\Phi_2; \epsilon_p = 237,9 + 8,08\Phi_1 + 11,6\Phi_2;$$

$$H = 69,9 + 2,2\Phi_1 - 11,5\Phi_2; \mathcal{E} = 36,9 + 1,77\Phi_1 - 4,87\Phi_2;$$

Зависимость между сопротивлением раздиру (В) (кН/м) и Φ_1, Φ_2 имеет вид: $V = -8,04 + 5,1\Phi_1 - 8,1\Phi_2$;

Коэффициент корреляции полученных уравнений 0,65; 0,87; 0,57; 0,72; 0,64; 0,58; 0,93 соответственно

В табл.2 приведены зависимости рассчитанных и экспериментальных прочностных показателей системы ТДИ-ПЭА-ТУ от содержания ТУ в композиции. Видно, что данные, полученные

расчетным и экспериментальным путем, имеют достаточно близкие значения.

Таким образом, можно говорить о несомненной корреляции ХФП, характеризующих ММВ и реакционную способность исходных составляющих ПУ, с конечными характеристиками.

Таблица 1. Влияние соотношения NCO/ОН в системе ПЭА-2,4 ТДИ на расчетные и экспериментальные данные физико-механических показателей

NCO: ОН	f _p (МПа).		f ₁₀₀ (МПа)		f ₃₀₀ (МПа)		ε _p , (%)		Н (усл.ед)		Э, %	
	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп	расч.	эксп	расч	экс
1,10	13,1	11,5	1,1	0,8	1,5	0,5	700	840	30	20	44	45
1,20	36,6	38,7	3,5	2,6	5,4	4,5	565	670	56	51	52	48
1,25	29,2	30,0	2,7	2,4	4,1	3,5	700	700	59	58	54	50
1,35	27,9	22,4	2,6	2,0	4,0	3,6	645	540	70	72	51	49

Таблица 2. Влияние содержания ТУ в системе ПЭА-2,4 ТДИ на расчетные и экспериментальные данные физико-механических показателей

ТУ, %	f _p , МПа		ε _p , %		Н, усл.ед.		Э,%	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
0	30	29	700	702	58	50	50	43
0,5	25	25	390	383	53	54	42	41
1,0	24	22	380	342	54	59	41	40
3,0	22	19	360	329	58	64	42	42
5,0	20	17	350	323	61	68	44	43
7,0	19	17	340	320	67	69	44	43
10,0	17	18	330	324	71	67	42	43
15,0	16	19	210	327	80	65	38	42

В главе 6 основываясь на данных ХФП, была спрогнозирована рецептура полимерного материала на основе СКУ-8ТБ и ПИЦ с использованием ЭДОС.

Несмотря на свои уникальные свойства ПУ обладают недостаточно высокой морозостойкостью. Кроме того, для вальцуемых ПУ важное значение имеет показатель пластичности, от которого зависит

легкость переработки и введения ингредиентов на смесительном оборудовании. Однако широко используемый для пластификации дибутилфталат дефицитен и дорог.

В качестве пластификатора уретановых полимеров в настоящей работе использован продукт ЭДОС. Наличие в его составе достаточного количества простых эфирных связей в сочетании с этиленовыми и метиленовыми фрагментами позволяет предположить, что этот продукт может являться добавкой, придающей полимерам морозостойкость. В тоже время ЭДОС хорошо зарекомендовал себя в качестве пластификатора полиолефинов. В этой связи исследовалась возможность применения этого соединения при получении вальцуемых уретановых материалов.

Анализ значений ХФП показал, что ЭДОС обладает ярко выраженной способностью к донорно-акцепторным взаимодействиям (Рис.8). Так, при его введении в смесь ДИ с ПЭ значение Φ , уменьшается с 6 до 1,8. Это обстоятельство дает возможность предположить, что в реальных условиях наиболее вероятны донорно-акцепторные взаимодействия между NCO – группами изоцианата и гидроксильными группами ЭДОСа с образованием уретановых связей. Процесс регистрировался по нарастанию интенсивности полосы поглощения в области 1720 см^{-1} , ответственной за $\text{C}=\text{O}$ группировки в уретановой связи и исчезновению полосы поглощения в области 2275 см^{-1} , характерной для NCO группы.

Рис.8. Зависимость ХФП систем содержащих ЭДОС

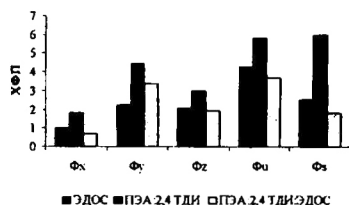
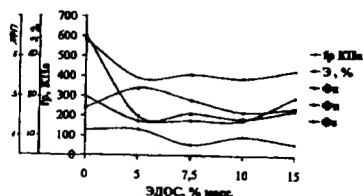


Рис.9. Влияние ЭДОС на свойства ПУ на основе СКУ-8ТБ и ПИЦ



Введение последнего уже в количестве 5 % позволило улучшить технологические параметры смешения (увеличить пластичность с 0,1 до 0,4, уменьшить время смешения и потери наполнителей),

увеличило прочность, эластичность, а также привело к расширению температурного интервала использования повысив морозостойкость композиции на 40%, оцененную по коэффициенту сохранения эластичности при 20⁰С и –18⁰С и термомеханическим кривым. Однако при большем количестве введенного пластификатора наблюдается увеличение твердости и, снижение эластичности. Использование ЭДОС позволяет удешевить композицию только по материальным затратам на 12 %.

Таким образом, ЭДОС можно рассматривать как многофункциональную добавку, сочетающую в себе свойства модификатора и пластификатора.

ВЫВОДЫ:

1. Методом обращенной газовой хроматографии была оценена реакционная способность исходных соединений синтеза литьевых полиуретанов: полиэтиленгликоль-, полиэтиленбутиленгликольадипинатов различной молекулярной массы, ароматических диизоцианатов, катализаторов - ортоаминофенолов, наполнителя - технического углерода и пластификатора ЭДОС.
2. На основании анализа хроматографических факторов полярности двухкомпонентных систем: полиэфир - 2,4 диизоцианат и трехкомпонентных: полиэфир-2,4 ТДИ - катализатор, определены их оптимальное соотношение и установлен количественный интервал содержания и структура катализатора для этих веществ.
3. На основании анализа хроматографических факторов полярности четырехкомпонентных систем: полиэфир - диизоцианат – катализатор - технический углерод в температурном интервале 80-140⁰С найдено оптимальное соотношение ингредиентов и показано, что количество технического углерода при этом должно составлять 5 - 15 % масс.
4. Установленная корреляция между составом, реакционной способностью компонентов и эксплуатационными показателями полиуретановых материалов позволила создать статистико-математическую модель, использующую в качестве независимой переменной линейную комбинацию значений факторов полярности.
5. С применением предложенных подходов усовершенствована технология получения морозостойкого уретанового вальцуемого

материала, с использованием нового экономичного пластификатора ЭДОС.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. Е.В.Бабенко, Ф.Ф.Сафиуллина, Р.М.Галимзянов, Г.Я.Муратова Исследование адсорбционных процессов в наполненных тиокол-эпоксидных композициях// Изв.ВУЗов., сер.Химия и хим.технология. 1993, №1, т 36, с.65-68
2. Е.В.Бабенко, Л.А.Зенитова, Ф.Ф.Сафиуллина, С.Ф.Мухарлямов Оптимизация рецептур литьевых полиуретанов методом обращенной газовой хроматографии// Изв.ВУЗов., сер.Химия и хим.технология. 1993, №6, т 36, с.105-108
3. Е.В.Бабенко, Л.А.Зенитова, Ф.Ф.Сафиуллина, С.Ф.Мухарлямов Использование метода обращенной газовой хроматографии для подбора оптимальных рецептур полиуретанов// Республиканский научно-технический семинар "Мониторинг окружающей среды". Тез.докл. - Казань. КИСИ. 1993 г. с.14
4. Е.В.Бабенко, Ф.Ф.Сафиуллина, С.Ф.Мухарлямов Использование метода ОГХ для подбора оптимальных экологически чистых рецептур полимерных материалов//Республиканский научно-технический семинар "Мониторинг окружающей среды". Тез.докл.-Казань. КИСИ. 1993 г. с.20
5. Е.В.Бабенко, Л.А.Зенитова, П.А.Кирпичников, Ф.Ф.Сафиуллина Новый подход к прогнозированию эксплуатационных характеристик литьевых полиуретанов//Журнал прикладной химии. т.67. Вып.11,1994 г. с. 1917-1919
6. Е.В.Бабенко, Р.М.Галимзянов, И.Р.Манюров, Ф.Ф.Сафиуллина Оптимизация рецептур полимерных материалов на основе эпоксид-тиокольных композиций// Каучук и резина. 1994 г., № 1, с.18-20.
7. Е.В.Бабенко, Л.А.Зенитова, Ф.Ф.Сафиуллина и др. Исследование сорбционных и адсорбционных процессов в синтезе наполненных полиуретанов //Изв.ВУЗов, Сер.Химия и хим.технология, 1998 г, т.41, вып.6, с.91-93
8. Г.Я.Муратова, Ф.Ф.Сафиуллина Оптимизация рецептур и исследование межмолекулярных взаимодействий в олигомер-

олигомерных системах методом ОГХ// V международная научная конференция “Наукоемкие химические технологии – 98”, Ярославль

9. Ф.Ф.Сафиуллина, Л.А.Зенитова Определение соотношения исходных компонентов синтеза полиуретанов методом обращенной газовой хроматографии V международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов “Нефтехимия – 99”, Нижнекамск

10. Л.А.Зенитова, Ф.Ф.Сафиуллина Априорное исследование реакционной способности исходных синтеза полиуретанов методом ОГХ с целью создания оптимальных рецептур, 2 Всероссийский Каргинский симпозиум “Химия и физика полимеров в начале XXI века” Черноголовка, 2000.

11. Ф.Ф.Сафиуллина, Л.А.Зенитова, П.А.Кирпичников Использование метода обращенной газовой хроматографии для оптимизации рецептур синтеза полиуретанов //ВМС, Серия А, 2000, т.42, №10, с.1-3.

Соискатель



Ф.Ф. Сафиуллина

Заказ 124

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ
420015, Казань, К.Маркса, 68

200